

⑫ 公開特許公報(A) 平3-56541

⑬ Int.Cl.⁵C 08 J 7/02
7/00

識別記号

3 0 6

庁内整理番号

8720-4F
8720-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高分子フィルムの表面改質方法

⑯ 特 願 平1-193349

⑰ 出 願 平1(1989)7月25日

⑱ 発 明 者 武 田 正 明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

高分子フィルムの表面改質方法

2. 特許請求の範囲

1 高分子フィルムの表面を改質するに際し、該表面を有機溶媒で処理した後、プラズマ処理することを特徴とする高分子フィルムの表面改質方法。

2 プラズマ処理が100～1000 Torr のガス雰囲気中において、高分子フィルムを支持する電極とこれに対向する電極との間に印加された高電圧によって形成される放電によるものである請求項1記載の表面改質方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高分子フィルム表面の改質方法に関するものであり、さらに詳しくは耐熱性高分子フィルムの表面改質方法に関するものである。

〔従来の技術〕

高分子フィルムにおいては、その表面の接着性

が乏しいことが常に問題となっており、コロナ放電処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理、ケミカルエッチング処理など種々の表面改質技術が検討されている。中でも、耐熱性高分子フィルムは他の高分子フィルムに比べて、成形時の条件によって表面特性、特に接着性が著しく変化するうえ、同じ処理技術を用いても改質の効果が低いフィルムとして知られている。

このような表面改質しにくい耐熱性高分子フィルムに対し、いくつかの改質技術が提案され、あるいは実施されている。

例えば特開昭61-141532号公報には、芳香族ポリイミドフィルムを低温プラズマ処理により改質する技術が提案されている。この技術は $3 \times 10^{-3} \sim 30$ Torr、好ましくは $0.01 \sim 10$ Torrの低圧力下において発生する放電によって処理するものであり、この方法は、容易に安定した放電であるグロー放電が形成されるため、安定した品質の表面改質がなされる利点がある。しかしながら、この低温プラズマ処理による方法は、

低圧力雰囲気域を形成する必要があるため、真空容器および大きな排気設備を必要とし、著しくコスト高になるうえ、所定の圧力雰囲気の調節あるいは条件変更などに長時間を要するなどの問題があるため、処理費用がかさむ等の難点がある。

これに対して、真空容器および大きな排気設備を必要としないプラズマ処理方法として、少なくとも20モル%以上の希ガス類元素を含有する、100~1000 Torr のガス雰囲気中において、高分子フィルムを支持する電極とこれと対向する電極との間に印加された高電圧によって形成される放電によって、耐熱性高分子フィルムを処理する方法が先に提案されている(特願昭62-297243号)。

該プラズマ処理による、表面改質方法を耐熱性高分子フィルムに適用することにより接着性などの実用特性を相当程度改良することができるが、この技術をもってしても、耐熱性高分子フィルムに安定した品質の表面改質を達成することは難しいという問題がある。すなわち、耐熱性高分子フ

ィルムの場合、成形時の条件によって表面特性が著しく変化するものであるため、同時に製造した同じ特性のフィルムに全く同等のプラズマ処理を行った場合でも、十分な処理効果が得られない場合があり、しかもこの傾向はフィルムの厚さが大きくなる程強くなるという問題がある。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたものであり、その目的は、安定した品質を与える、高分子フィルムの表面改質方法、特に耐熱性高分子フィルムの表面改質方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

かかる本発明の目的は、高分子フィルムの表面を改質するに際し、該表面を有機溶媒で処理した後、プラズマ処理することの特徴とする高分子フィルムの表面改質方法により達成される。

本発明において使用される高分子フィルムとしては、公知のものがすべて使用できるが、改質効果の点からは耐熱性高分子フィルムであることが

好ましい。耐熱性高分子フィルムの中でも、芳香族ポリイミドおよび芳香族ポリアミドは本発明の方法によって優れた改質効果が得られる好ましい樹脂である。特にピロメリット酸二無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンとの縮合物である芳香族ポリイミドは、特に顕著な改質効果が認められる樹脂である。

なお、当然のことながら、これらの樹脂には無機フィラーなどの添加剤が加えられていてもよい。

本発明において使用される有機溶剤としては、アルカン類、アルケン類、アルコール類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類、カルボン酸類などの通常の炭素化合物、あるいはこれらの炭素化合物のハロゲン化物などの単体のまたは2種以上の混合物が挙げられ、これらは表面改質を行う高分子フィルムに応じて適宜選択するのがよい。

例えば、芳香族ポリイミドの場合は、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類およびアセトン、メチルエチルケトンなど

のケトン類が挙げられ、また芳香族ポリアミドの場合にはアセトンなどのケトン類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類が挙げられる。またポリエステルフィルムの場合には、アセトンやメチルエチルケトンなどが、ポリプロピレンフィルムの場合にはジヘプタンやトリクロロエチレンなどの塩素系炭化水素などが、ポリアミドフィルムの場合にはアセトンやキシレンなどが使用可能である。

本発明において使用される有機溶剤による処理方法としては、有機溶剤を布などにしみこませてフィルム表面をふきとるまたは湿す方法、有機溶剤中にフィルムを浸漬する方法、有機溶剤をフィルム表面に吹きつける方法などが挙げられる。処理効果および均一性の点からは、攪拌している有機溶媒中にフィルムを浸漬する方法が好ましい。

有機溶媒で処理したフィルムは、そのままプラズマ処理に供してもよいが、乾燥した後プラズマ処理するのが好ましい。乾燥方法は特に限定されず、風乾、熱風乾燥、吸引乾燥、真空乾燥などを

用いることができる。

このような本発明の有機溶媒による表面処理の程度としては、例えば処理後の高分子フィルムの表面張力の値で判断することができる。すなわち、処理後の高分子フィルムの表面張力を測定し、その値が未処理の高分子フィルムの表面張力の値に比べて、小さくなるような処理条件を選択することができる。

処理後のフィルムの表面張力の値が、未処理フィルムの表面張力の値の90%以下の場合、本発明によるプラズマ処理効果が大きく好ましいが、勿論これに限定されない。表面張力の下限については特に限定されないが、実用上は未処理フィルムの表面張力の値の60%程度までの範囲で有効に使用できる。

本発明において好適に使用されるプラズマ処理としては、高圧印加電極と、該電極に対向して設けられた被処理物を支持する電極との間で形成される放電によって、表面処理を行う方法が挙げられる。

るが、これらに限定されない。

高電圧印加電極と被処理物を支持する電極とは同数である必要はなく、被処理物を支持する電極に対し、高電圧印加電極を2個以上設けるのがよい。

高電圧印加電極に印加する高電圧の周波数は20kHz～100MHzの範囲で選択するのが好ましい。20kHz未満では放電が開始しにくく、100MHzを越える場合は整合をとることが困難である。より好ましい周波数は50kHz～500kHzである。

被処理物を支持する電極は接地してもよいし、あるいは該電極を大地より浮かし、高電圧電源の高電圧電極との結線端子の対となる出力端子と結線してもよい。

また当然のことながら、高電圧電源は整合回路をもっていることが好ましい。

処理強度としては、 $50\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上の処理電力密度で処理するのがよく、より好ましくは $100\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上の処理電力密度

プラズマ処理を行う雰囲気中の圧力は特に限定されないが、100～1000 Torrの範囲であることが好ましい。100 Torr未満では、高度の真空排気装置などが必要になり、また1000 Torr以上では放電が開始しにくくなる。より好ましくは600～900 Torrの圧力範囲がよい。

該雰囲気中のガス組成としては、特に限定されないが、希ガス元素を少なくとも20モル%含有していると、100～1000 Torrのガス雰囲気中の放電でも、放電が通常の火花放電（コロナ放電）ではなく、真空下でのグロー放電に似た放電となり、火花放電に比べ多くの電力を放電に供給することができるため好ましい。

該雰囲気ガス中には希ガス元素が50モル%以上含有されていることがさらに好ましい。ここで使用される希ガス元素としてはHe, Ne, Ar, KrおよびXeなどが挙げられるが、Arが最も好ましい。希ガスに混合して使用できるガスとしては、 CO_2 , N_2 , 有機物ガスなどが挙げられ

て処理するのがよい。ここで処理電力密度とは出力を放電部分の幅（ドラム状電極の軸方向）とフィルムの処理速度で割った値である。

[発明の効果]

本発明は上述のごとく構成したので、特に耐熱性高分子フィルムに安定した表面改質効果、特に接着性向上効果を得ることができる。

このような効果が得られる理由は明らかではないが、有機溶剤による処理によりフィルム表面に存在する接着性の非常に弱い層が取り除かれるため、プラズマ表面処理効果が安定して得られるものと考えられる。

[実施例]

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

(1) 接着力の測定

処理フィルムの処理面へ、熱硬化型のアクリル系接着剤、またはポリアミド系接着剤を塗布し、ラミネーターで銅箔と張り合わせた。

次いで、万能引張試験機（東洋ボールドウィン

製「テンシロン」)を用いてフィルムと銅箔を90°方向に引きはがした時の接着力を測定した。接着力の値は、未処理のフィルムと銅箔との接着力を1.0とした時の相対値で表わした。

実施例1～3、比較例1～3

被処理高分子フィルムとして、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの縮合物から形成された厚さ75 μ mの芳香族ポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製「カプトン」)を工業用アセトン(竹内薬品(株)製、1級)に30分間浸漬した。次いで、上記フィルムを15分間風乾後、表面をArガス760 Torrの雰囲気中でプラズマ処理(放電電力密度900W \cdot min/m²)したものを実施例1とする。なお風乾後のフィルムの相対表面張力(未処理のフィルムの表面張力を1.0とした時の相対値)は0.88であった。

工業アセトン中に1時間浸漬した以外は実施例1と同様にしてプラズマ処理した場合を実施例2とする。

攪拌している工業用アセトン中に30分間浸漬した以外は実施例1と同様に処理したものを実施例3とする。

実施例1と同じ芳香族ポリイミドフィルムの表面に、実施例1と同様のプラズマ処理のみを行った場合を、比較例1とする。さらに、放電電力密度を2600W \cdot min/m²とした以外は、比較例1と同様にした場合を比較例2とする。また工業用アセトンの代りに、水を使用して30分間浸漬した以外は、実施例1と同様にした場合を比較例3とする。

上記実施例1～3および比較例1～3で得られたフィルムの銅箔との接着力を表1に示す。

表1の結果から明らかなごとく、本発明の方法を満足する実施例1～3の場合には未処理フィルムの2倍以上の良好な接着力が得ることがわかるが、従来の比較例1～3による方法では、処理強度を増した場合でも殆ど接着力の改良効果は見られなかった。

表1

	相対接着力*	相対表面張力**
実施例1	2.21	0.88
" 2	2.71	0.77
" 3	2.79	0.73
比較例1	1.33	— (1.0)
" 2	1.50	— (1.0)
" 3	1.0	1.0

* 未処理のフィルムと銅箔との接着力を1.0とした時の接着力。

** 有機溶剤処理後、プラズマ処理前の表面張力の値(未処理のフィルムの値を1.0としたもの。)

特許出願人

東レ株式会社